

(51)

Int. Cl.:

G 01 n

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 42 I, 3/07

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1 598 308

Aktenzeichen: P 15 98 308.1 (C 41863)

Anmeldetag: 23. März 1967

Offenlegungstag: 2. Oktober 1969

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 30. März 1966 25. Oktober 1966

(33)

Land: Japan

(31)

Aktenzeichen: 29403 99210

(54)

Bezeichnung: Temperaturreßeinrichtung für thermische Analyse

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Chyo Balance Corp., Kyoto (Japan)

Vertreter: Negendank, Dr.-Ing. H.; Hauck, Dipl.-Ing. H.;
Schmitz, Dipl.-Phys. W.; Patentanwälte, 2000 Hamburg
und 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Iwata, Shigeo; Morikawa, Harumi; Kyoto (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 17. 5. 1968
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1598308

9. 69 909 840/831

10/80

1598308

Chyo Balance Corporation

376-2 Tsukiyama-cho, Kuze, Minami-ku
K y o t o - Japan

München, 23. März 1967
(Anwaltsakte M 69)

Temperaturmeßeinrichtung für thermische Analyse

Die Erfindung bezieht sich auf Temperaturmeßeinrichtungen für thermische Analysen.

Bei verschiedenen Arten der thermischen Analyse, wie z.B. beim thermischen Kompensieren, thermischen Wiegen, bei der thermischen Differentialanalyse, der thermischen Titration und der thermischen Zerlegung, ist die Messung der Temperatur von Proben von größter Bedeutung und spielt die zentrale Rolle. Während die Temperaturmessung bei Proben gewöhnlich mit Hilfe eines Thermoelementes durchgeführt wird, treten bei schmelzenden Proben Schwierigkeiten auf, weil die heiße Verbindungsstelle des Thermoelements mit der Probe nicht unmittelbar in Berührung gebracht werden kann. In solchen Fällen bleibt keine andere Wahl, als die heiße Verbindungsstelle des Thermoelements außen am Gefäß, in dem sich die Probe befindet, anzubringen und auf diese Weise Messungen durchzuführen. Im allgemeinen ist jedoch solch ein Gefäß häufig der Wärmequelle, welche die Probe erhitzt, ausgesetzt, so daß die heiße Verbindungsstelle Ein-

909840/0831

BAD ORIGINAL

flüssen wie der Strahlungswärme der Wärmequelle unterworfen ist und der gemessene Wert nicht die wirkliche Temperatur der Probe anzeigt. Im allgemeinen haben solche Gefäße für die thermische Analyse eine längliche Form. Die Verwendung solcher länglichen Gefäße hat den Nachteil, daß merkbare Unterschiede in der Temperatur und im Reaktionsgrad zwischen der Oberfläche und dem Boden der Probe auftreten, weil die Wärme der Atmosphäre die Probe in diesen Bereichen unterschiedlich beeinflusst. Außerdem haben solche länglichen Proben-Gefäße den weiteren Nachteil, daß das Gas, das als Ergebnis der Reaktion während des Erhitzens erzeugt wird, in die Probe diffundiert und nicht ohne weiteres entweichen kann.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Einrichtung zur Temperaturmessung für eine thermische Analyse zu schaffen, die frei von diesen Nachteilen ist.

Es wird ausgegangen von einer Temperaturmeßeinrichtung für die thermische Analyse von Proben mit einem Thermoelement und einem Gefäß zur Aufnahme der Probe. Gelöst wird die Aufgabe / dadurch, daß das Gefäß, das verhältnismäßig flach ist, von einem in senger Berührung mit dem Boden des Gefäßes stehenden Untersatz getragen wird, der aus wenigstens einem der beiden Thermoelement-

909840/0831

BAD ORIGINAL

materialien besteht und an dem Thermoelementdrähte aus den gleichen entsprechenden Materialien angelötet sind.

Die erfindungsgemäße Anordnung bietet den Vorteil, daß die Umwandlung der übertragenen Wärme in eine elektromotorische Kraft mit gutem Wirkungsgrad vor sich geht.

Daß das Gefäß zur Aufnahme der Probe verhältnismäßig flach ist, ist insofern vorteilhaft, als die Probe sich in einer dünnen Schicht ausbreitet, so daß der Reaktionsgrad, die Zusammensetzung und die Temperatur der Probe über seiner ganzen Tiefe gleichmäßig bleibt und daß, wenn im unteren Bereich der Probe auf Grund einer Reaktion Gase erzeugt werden, ^{diese} Gase leicht nach außen entweichen können, bevor sie in den oberen Bereich der Probe ^{hinein} diffundieren.

Mit "flachem Gefäß" ist hier gemeint, daß im Fall eines zylindrischen Gefäßes die Höhe wenigstens kleiner als der Durchmesser ist. Ein bevorzugter Bereich des Verhältnisses Höhe zu Durchmesser liegt zwischen 1:1 und 1:10. Bei der thermischen Differentialanalyse beträgt das Volumen des Gefäßes gewöhnlich 0,3 ccm. Je nach Objekt kann es jedoch sehr verschieden sein. Im allgemeinen liegt das Volumen im Bereich von 0,001 ccm bis 100 ccm, von Ausnahmen abgesehen. Der Durchmesser des Gefäßes

909840/0831

BAD ORIGINAL

(im Fall einer zylindrischen Form) liegt dementsprechend zwischen 0,1 mm und 10 cm.

Gemäß der Erfindung sind an dem Untersatz, der in enger Berührung mit dem Boden des flachen Gefäßes steht, Drähte für ein Thermoelement angelötet. Durch die ebene Berührung des Gefäßes mit dem Untersatz wird die von der Probe abgegebene Wärme vom Boden des Gefäßes rasch auf den Untersatz übertragen, dessen Temperatur von dem am Untersatz angelöteten Thermoelement bei kurzer Ansprechzeit gemessen wird. Das bedeutet, daß die von der Probe abgegebene Wärme durch Wärmeleitung rasch auf das Thermoelement übertragen wird, bevor sie durch Konvektion und Strahlung irgendwo andershin gelangt.

Gemäß der Erfindung sind die Thermoelementdrähte nicht nur am Untersatz irgendwie befestigt, sondern angelötet, wodurch ein vollkommener elektrischer Kontakt sichergestellt ist. Außerdem besteht der Untersatz aus einem Material, welches dasselbe ist wie eines der Thermoelementmaterialien, so daß der gesamte Untersatz eine heiße Verbindungsstelle darstellt und der Wärmeübergang weiter beschleunigt wird, wodurch die Genauigkeit und die Ansprechzeit der Temperaturmessung wesentlich verbessert wird.

909840/0831

BAD ORIGINAL

Anhand von Zeichnungen werden nun einige Ausführungsbeispiele der Erfindung näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 einen Längsschnitt durch ein grundsätzliches Ausführungsbeispiel der Erfindung,
- Fig. 2 einen Längsschnitt durch einen anderen Untersatz, der mit einem Gefäß ähnlich dem in Fig. 1 in Verbindung steht,
- Fig. 3 eine perspektivische Ansicht des Untersatzes der Fig. 2,
- Fig. 4 einen Längsschnitt durch ein anderes Gefäß mit einem Untersatz, der dem in Fig. 1 gezeigten ähnlich ist,
- Fig. 5 eine perspektivische Ansicht des in Fig. 4 gezeigten Gefäßes von unten,
- Fig. 6 einen Längsschnitt durch eine andere Anordnung des Untersatzes mit einem Gefäß,

909840/0831

BAD ORIGINAL

- Fig. 7** eine perspektivische Ansicht des Untersatzes der Fig. 6,
- Fig. 8** einen Längsschnitt durch eine andere Art von Gefäß und Untersatz,
- Fig. 9** eine perspektivische Ansicht des in Fig. 8 gezeigten Gefäßes von unten,
- Fig. 10** einen Längsschnitt durch wieder eine andere Kombination von Gefäß und Untersatz.

In den Zeichnungen sind ähnliche Teile durch gleiche Bezugszeichen gekennzeichnet.

Fig. 1 zeigt ein grundsätzliches Ausführungsbeispiel der Temperaturmeßeinrichtung für die thermische Analyse von Proben, die ein Gefäß zur Aufnahme der Probe und einen Untersatz aufweist, der eine Thermoelement-Verbindungsstelle besitzt. In Fig. 1 kennzeichnet die Nr. 11 das Gefäß zur Aufnahme der Probe und 12 seinen Deckel, der ein Lüftungsloch 13 in der Mitte besitzt. Die Nr. 14 kennzeichnet den Untersatz für das Gefäß 11. Das Gefäß hat die Form eines flachen Zylinders. Es kann jedoch auch

909840/0831

BAD ORIGINAL

- 7 -

prismaförmig sein, vorausgesetzt, daß es die Form eines flachen Behälters hat. Das Gefäß 11 und der Deckel 12 sind aus Materialien, die nicht mit der Probe reagieren und die nicht eine hitzebedingte Massenänderung bewirken. Geeignete Materialien sind z.B. Platin, Nickel, verschiedene Legierungen, Quarz usw.. Der Untersatz 14 ist so geformt, daß er den gesamten Boden und den unteren Umfangsabschnitt des Gefäßes 11 bedeckt und in enger Berührung mit dem Gefäß an diesen Stellen steht. Wenn auch nicht gezeigt, können Füße, Henkel oder andere geeignete Tragmittel am Untersatz 14 befestigt sein.

Gemäß der Erfindung besteht der Untersatz 14 aus einem Thermoelementmaterial. Bei einer Thermoelementpaarung von Platin und Platin-Rhodium z.B. besteht der Untersatz 14 entweder aus Platin oder aus Platin-Rhodium. Wenn jedoch eine andere Kombination von zwei verschiedenen Materialien für das Thermoelement verwendet wird, besteht der Untersatz dementsprechend aus einem der beiden Materialien. Beispiele für Kombinationen von Metallen, die als Thermoelemente verwendbar sind, sind außer der genannten Kombination Platin und Platin-Rhodium: Chromel und Alumel, Kupfer und Konstanten, Wolfram und Rhenium,

909840/0831

BAD ORIGINAL

Kohlenstoff und Wolfram usw. Der Untersatz 14 und das Gefäß 11 können aus dem gleichen Material bestehen, z.B. Platin.

Am Gefäß 14 sind Drähte für die Thermoelemente angelötet. In der Zeichnung kennzeichnet die Nr. 15 den ersten Draht aus dem einen Material und 16 den zweiten Draht aus dem anderen Material, 17 und 18 die Lötstellen der entsprechenden Drähte am Untersatz 14. Die Lötstellen 17 und 18 können sich an beliebigen Punkten des Bodens des Untersatzes 14 befinden. Einer der Drähte 15 und 16 besteht aus dem gleichen Material wie der Untersatz 14. Wenn z. B. der Untersatz 14 aus Platin besteht, ist der Draht 15 ein Platindraht und der andere Draht 16 ist ein Platin-Rhodiumdraht.

Das Gefäß 11 und der Untersatz 14 sind verhältnismäßig dünn, vorzugsweise zwischen 0,1 mm und 1,0 mm.

Die Thermoelementdrähte 15 und 16 sind mit einem üblichen Galvanometer verbunden (nicht gezeigt).

Fig. 2 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung, das eine andere Kombination von Gefäß und Untersatz zeigt. Während das hier gezeigte Gefäß 11 dem in Fig. 1 gezeigten ähnlich ist, besteht eine Hälfte des Untersatzes 14 aus dem einen Thermoelement

909840/0831

BAD ORIGINAL

material und die andere Hälfte aus dem anderen Thermoelementmaterial. Fig. 3 ist eine perspektivische Ansicht des in Fig. 2 gezeigten Untersatzes. Der eine halbkreisförmige Abschnitt 14a des Untersatzes 14 besteht z.B. aus Platin und der andere halbkreisförmige Abschnitt 14b aus Platin-Rhodium. Die beiden halbkreisförmigen Abschnitte bilden zusammen einen vollständigen Untersatz 14. Die Thermoelementdrähte 15 und 16, die an den entsprechenden Abschnitten des Bodens des Untersatzes 14 befestigt sind, bestehen aus den gleichen Materialien. In dem erwähnten Fall besteht also der Draht 14 aus Platin und der Draht 15 aus Platin-Rhodium. Es läßt sich jedoch auch eine andere Metallpaarung verwenden.

Der Untersatz gemäß den Fign. 2 und 3 stellt selbst ein Thermoelement dar, so daß es rascher anspricht als das in Fig. 1 gezeigte.

Fig. 4 zeigt eine weitere Abänderung der Gefäß-Untersatzanordnung. Während der Untersatz 14 der gleiche wie der in den Fign. 2 und 3 gezeigte ist, besteht der Unterschied darin, daß der eine Teil des Gefäßes 11 aus dem einen Thermoelementmaterial und der restliche Teil aus dem anderen Material besteht. In diesem Ausführungsbeispiel, wie noch besser in Fig. 5 zu sehen ist,

909840/0831

BAD ORIGINAL

besteht der Hauptteil 11a des Gefäßes 11 aus einem der Thermo-
elementmaterialien, z.B. Platin, und die dünne Platte 11b aus
dem anderen Thermoelementmaterial, z.B. Platin-Rhodium. Die
Platte 11b ist am Boden des Gefäßes angelötet und bedeckt die
eine Hälfte des Bodens. Dementsprechend besteht die eine Hälfte
14a des Untersatzes 14 aus Platin und die andere Hälfte 14b
aus Platin-Rhodium. Die Nr. 15 kennzeichnet einen Platindraht,
16 einen Platin-Rhodiumdraht, 17 eine Lötstelle für den Platin-
draht, 15 und 16 eine Lötstelle für den Platin-Rhodiumdraht.

Im Ausführungsbeispiel der Fig. 4 ist das Gefäß 11 auf dem Un-
tersatz derart angeordnet, daß die Abschnitte aus dem gleichen
Material miteinander in Berührung stehen. Das bedeutet, daß der
Platinabschnitt 11a des Gefäßbodens den Platinabschnitt 14a des
Untersatzes 14 berührt, während der Platin-Rhodiumabschnitt 11b,
der am Gefäßboden angelötet ist, den Platin-Rhodiumabschnitt 14b
des Untersatzes 14 berührt.

Ein besonderes Merkmal des in den Fign. 4 und 5 gezeigten Aus-
führungsbeispiels besteht darin, daß das Gefäß 11 selbst als
Verbindungsstelle des Thermoelements ausgebildet ist. Da die
Abschnitte 11a und 11b des Gefäßes 11, welche die Verbindungs-
stelle bilden, mit den Drähten 15 und 16 des gleichen Materials

909840/0831

BAD ORIGINAL

durch die entsprechenden Abschnitte des Untersatzes 14 verbunden sind, kann der Abschnitt 11a des Gefäßes 11 tatsächlich als einheitlich mit dem Draht 15 und dem Abschnitt 14a des Untersatzes 14 betrachtet werden, und dementsprechend der Abschnitt 11b des Gefäßes 11 als einheitlich mit dem Draht 16 und dem Abschnitt 14b des Untersatzes 14. Auf diese Weise ist die Ansprechempfindlichkeit der Thermoelement-Temperaturmeßeinrichtung verbessert. Da die Verbindungsstelle in ebener Berührung mit dem Gefäß steht, kann eine rasche Ansprechbarkeit erwartet werden, weil die erzeugte Wärme unmittelbar in eine elektromotorische Kraft umgewandelt wird.

Während in dem in den Fig. 2 und 3 gezeigten Ausführungsbeispiel die das Thermoelement bildenden Teile des Untersatzes 14 als halbkreisförmige Abschnitte ausgebildet sind, ist es ebenso möglich, wie in den Fig. 6 und 7 gezeigt, daß die Untersatzteile aus zueinander konzentrischen Ringabschnitten bestehen. Das bedeutet, daß in den Fig. 6 und 7 der mittlere Abschnitt 14a des Untersatzes 14 aus Platin und der äußere Abschnitt 14b des Untersatzes 14 aus Platin-Rhodium besteht. Die Nummern 15 und 16 kennzeichnen Platin-bzw. Platin-Rhodium-Drähte und 17 und 18 ihre Lötstellen. Das Gefäß 11 ist das gleiche wie das in Fig. 1 oder 2 gezeigte.

909840/0831

BAD ORIGINAL

Fig. 8 zeigt eine Abwandlung des Ausführungsbeispiels entsprechend Fig. 6, wobei der Untersatz 11 dem in den Fign. 6 und 7 gezeigten ähnlich ist, aber das Gefäß 11 anders aufgebaut ist. Der innere Abschnitt 14a und der ihn umgebende Abschnitt 11b des Untersatzes 14 bestehen aus sich gegenseitig ergänzenden Thermoelementmaterialien, z.B. Platin und Platin-Rhodium, und die Drähte 15 und 16 aus dem entsprechenden Material sind an den Lötstellen 17 und 18 angelötet. Andererseits sind die Abschnitte des Gefäßes 11, die mit dem mittleren Abschnitt 14a und dem äußeren Abschnitt 14b des Untersatzes 14 in Berührung stehen, dementsprechend aus den gleichen Materialien hergestellt. Zu diesem Zweck besteht der Hauptkörper 11b des Gefäßes aus Platin-Rhodium, und der mittlere Abschnitt des Gefäßbodens ist herausgeschnitten, so daß eine Aussparung vorhanden ist, in welcher eine dünne Platinplatte 11a eingelötet ist. Aus diesem Grund besitzt die mittlere dünne Platinplatte 11a des Gefäßes 11 dieselbe Größe wie der mittlere Platinabschnitt 14a des Untersatzes 14. Das Gefäß 11 der Fig. 8 ist noch deutlicher in einer perspektivischen Ansicht in Fig. 9 gezeigt.

909840/0831

BAD ORIGINAL

Eine vorteilhafte Eigenschaft des Erfindungsbeispiels gemäß den Fign. 8 und 9 besteht darin, daß selbst bei einer Drehung des Gefäßes 11 relativ zum Untersatz 14 die entsprechenden Abschnitte 11a und 14a aus dem gleichen Material miteinander in Berührung bleiben und entsprechend auch die Abschnitte 11b und 14b, unabhängig von einer Drehung des Gefäßes 11 und des Untersatzes 14, so daß man beim Einsetzen des Gefäßes in den Untersatz 14 ihre relative Lage zueinander nicht beachten muß.

Wenn im Ausführungsbeispiel der Fig. 6 eine ebene Berührung des Untersatzes 14 erwünscht ist, kann man das auf der in Fig. 10 gezeigten Weise erreichen. Während die Anordnung gemäß der Fig. 10, in der/der mittleren Abschnitt des Gefäßbodens berührende Abschnitt 14a des Untersatzes 14 und der den äußeren Abschnitt des Gefäßbodens berührende Abschnitt 14b des Untersatzes 14 aus sich gegenseitig ergänzenden Thermoelementmaterialien bestehen, z.B. Platin und Platin-Rhodium, der in Fig. 6 gezeigten Anordnung gleich ist, stehen die Abschnitte 14a und 14b über einen wesentlichen Bereich miteinander in ebener Berührung. An den Abschnitten 14a und 14b sind Drähte 15 bzw. 16 angeschweißt, wie in Fig. 6 gezeigt ist.

909840/0831

BAD ORIGINAL

Es ist offensichtlich, daß ein Gefäß entsprechend der Fig. 8 zusammen mit einem Untersatz 14 entsprechend der Fig. 10 verwendet werden kann.

909840/0831

BAD ORIGINAL

Chyo Balance Corporation

15

376-2 Tsukiyama-cho, Kuze, Minami-ku
K y o t o / JapanMünchen, 23. März 1967
(Anwaltsakte: M 69)Patentansprüche

1. Temperaturmeßeinrichtung zur thermischen Analyse von Proben mit einem Thermoelement und einem Gefäß zur Aufnahme der Probe, dadurch gekennzeichnet, daß ein das verhältnismäßig flach ausgebildete Gefäß (11) tragender und in enger Berührung mit dem Boden des Gefäßes stehender Untersatz (14) vorgesehen ist, der aus wenigstens einem der zur Bildung eines Thermoelementes nötigen Materialien besteht, und an dem Thermoelementdrähte (15, 16) angelötet sind, die jeweils aus dem das Thermoelement bildenden Material bestehen.
2. Temperaturmeßeinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Untersatz und der eine Draht aus dem einen das Thermoelement bildenden Material bestehen und der zweite Draht aus dem anderen Material besteht.

909840/0831

BAD ORIGINAL

3. Temperaturmeßeinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil (14a) des Untersatzes (14) aus dem einen Thermoelementmaterial und der andere Teil (14b) aus dem anderen Thermoelementmaterial besteht und daß an den beiden Teilen jeweils ein Draht aus dem entsprechenden Material angelötet ist.
4. Temperaturmeßeinrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Teile (14a, 14b) des Untersatzes jeweils einen halbkreisförmigen Abschnitt des Bodens darstellen.
5. Temperaturmeßeinrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der eine Teil (14a) des Untersatzes ein mittlerer kreisförmiger Abschnitt des Bodens und der andere Teil (14b) des Untersatzes ein den ersten Teil umgebender ringförmiger Abschnitt des Bodens ist.
6. Temperaturmeßeinrichtung nach einem der Ansprüche 2 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den beiden Teilen (14a, 14b) des Untersatzes (14) in Berührung stehenden Abschnitte (11a, 11b) des Gefäßes (11), aus den gleichen Materialien wie diese Teile des Untersatzes bestehen.

909840/0831

BAD ORIGINAL

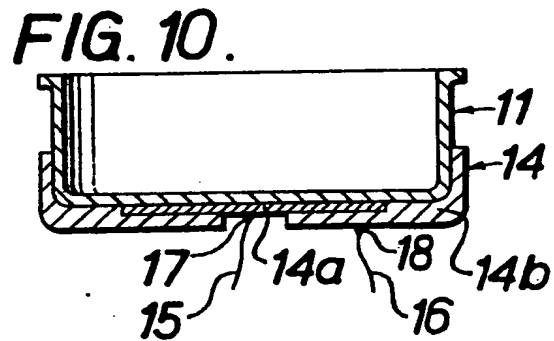
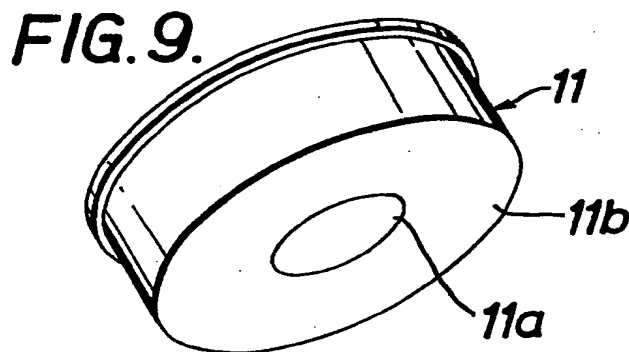
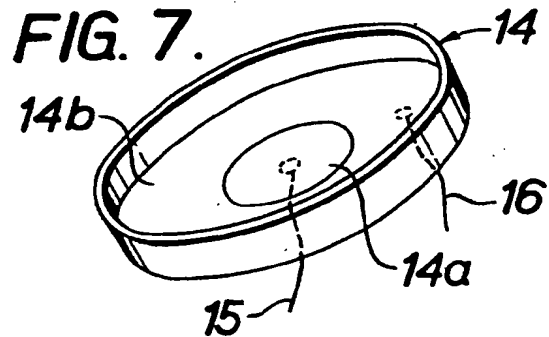
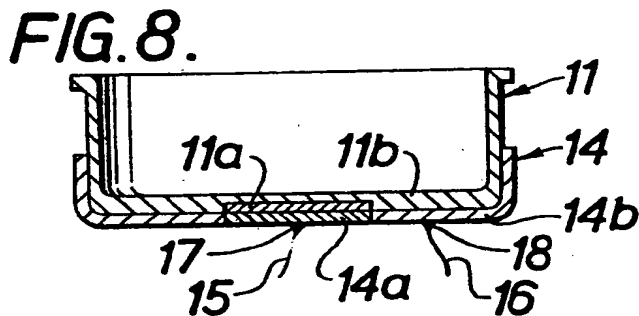
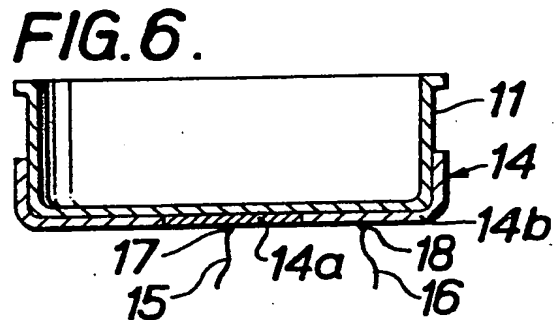
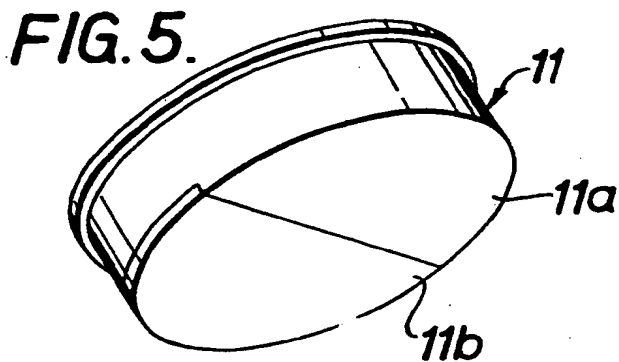
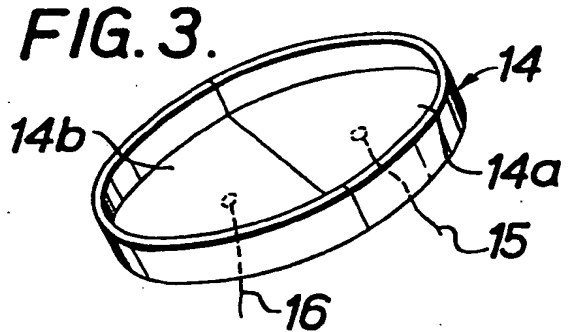
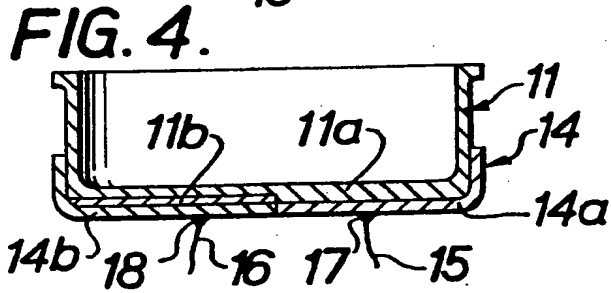
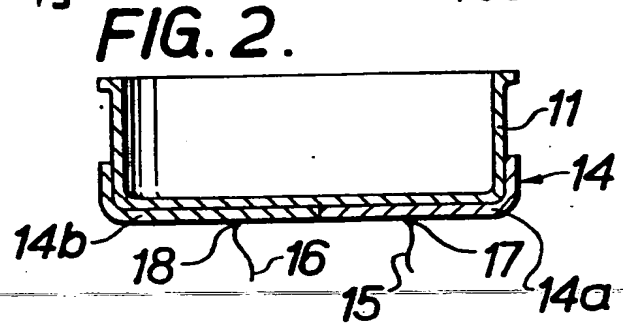
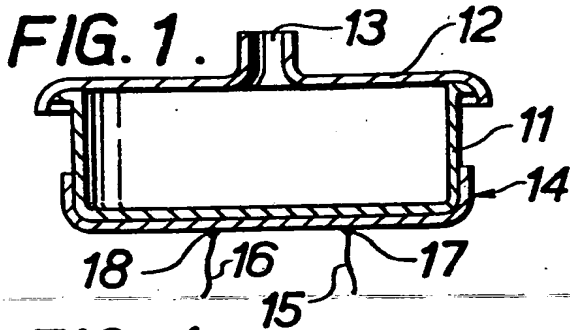
7. Temperaturmeßeinrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Abschnitte des Gefäßes und die Teile des Untersatzes jeweils konzentrisch zueinander angeordnet sind.
8. Temperaturmeßeinrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Teile des Untersatzes miteinander in Flächenkontakt sind.

909840/0831

BAD ORIGINAL

18
Leerseite

ORIGINAL INSPECTED



909840/0831